



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
 08.09.1999 Patentblatt 1999/36

(51) Int. Cl.⁶: C07F 7/18, C07C 6/06

(21) Anmeldenummer: 98124460.1

(22) Anmeldetag: 23.12.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
 MC NL PT SE
 Benannte Erstreckungsstaaten:
 AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 05.03.1998 DE 19809551

(71) Anmelder: Wacker-Chemie GmbH
 81737 München (DE)

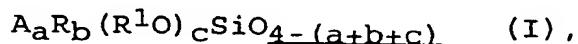
(72) Erfinder:
 • Herzig, Christian, Dr.
 83329 Waging am See (Feichten) (DE)

- Deubzer, Bernward, Dr.
 84489 Burghausen (DE)
- Weis, Johann, Dr.
 82054 Sauerlach (DE)
- Karlou-Eyrisch, Kamelia
 80538 München (DE)
- Nuyken, Oskar, Prof. Dr.
 81927 München (DE)

(74) Vertreter:
 Budczinski, Angelika et al
 c/o Wacker-Chemie GmbH,
 Zentralabteilung PML,
 Hanns-Seidel-Platz 4
 81737 München (DE)

(54) Alkenylgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen

(57) Beschrieben werden neue Alkenylgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen mit Einheiten der allgemeinen Formel



2

wobei R gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatom(en) je Rest, der 1 bis 4 Sauerstoffatom(e) enthalten kann, bedeutet

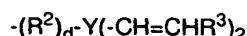
R¹ gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,
 a 0 oder 1 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist,

c 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 ist, wobei

die Summe a+b+c≤3 ist,

A einen Rest der allgemeinen Formel



bedeutet, wobei R² einen zweiwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) bedeutet,

R³ gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom ist oder die Bedeutung von R hat,

Y einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, der 1 bis 4 Sauerstoffatom(e) enthalten kann, bedeutet und

d 0 oder 1 ist,

EP 0 940 405 A1

mit der Maßgabe, daß die Organosiliciumverbindungen je Molekül mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und mindestens einen Rest A enthalten.

Beschreibung

[0001] In Polym. Repr. 33 (1), 1078 (Wagener, Smith) sind Ringschlußreaktionen von olefinischen Si-Verbindungen beschrieben, wobei Ethylen abgespalten wird. Beispielsweise werden 1,3-Diallyldisiloxane zu ungesättigten 7-Ringen cyclisiert und Siloxane mit längeren 1-Alkenylresten polymerisiert.

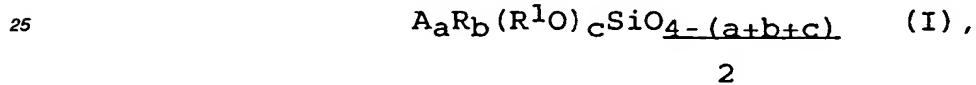
[0002] Ähnliche Kupplungsreaktionen sind aus J. Organomet. Chem. 447 (1993) 2, 163-166 (Marciniec) und Appl. Organomet. Chem. 1997, 11 (8), 667-671 (Marciniec) bekannt. Hierbei werden Silane mit endständigen Doppelbindungen, wie Si-gebundenen Vinylgruppen, mit anderen Olefinen umgesetzt. Die erhaltenen Produkte sind nicht reaktiv in Hydrosilylierungsreaktionen.

[0003] Gemäß Angew. Chem. 1997, 109 (3), 257-259 (Schneider et al.) bzw. dem korrespondierenden Chemical Abstract 126 : 237970 wird Allyltrimethylsilan als Ringöffnungsreagens für Cycloolefine verwendet, wobei Silane mit einer terminalen C=C-Gruppe entstehen.

[0004] In US-A 5,264,606 (Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation, ausgegeben am 23.11.1993) ist ein Verfahren zur Herstellung von monomerischen Polyvinylverbindungen und deren Oligomeren durch Cross-Metathese von Norbornen oder substituiertem Norbornen, wie 5-Triethoxysilyl-2-norbornen, mit Ethylen unter heterogener Katalyse in Gegenwart von aktivierten Rheniumoxid-Festbettkatalysatoren beschrieben.

[0005] Es bestand die Aufgabe, Alkenylgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen bereitzustellen, die in einem einfachen Verfahren unter Verwendung einfacher zugänglicher Ausgangsstoffe hergestellt werden können, wobei das Verfahren es erlaubt, an einem Si-Atom zwei terminale Alkenylgruppen einzuführen. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

[0006] Gegenstand der Erfindung sind Alkenylgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen mit Einheiten der allgemeinen Formel



30 wobei R gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatom(en) je Rest, der 1 bis 4 Sauerstoffatom(e) enthalten kann, bedeutet,

35 R¹ gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,

a 0 oder 1 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist,

c 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 ist, wobei

40 die Summe a+b+c≤3 ist,

A einen Rest der allgemeinen Formel



45 bedeutet, wobei R² einen zweiwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff -Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) bedeutet,

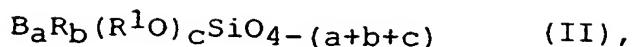
R³ gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom ist oder die Bedeutung von R hat,

Y einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, der 1 bis 4 Sauerstoffatom(e) enthalten kann, bedeutet und

d 0 oder 1 ist,

50 mit der Maßgabe, daß die Organosiliciumverbindungen je Molekül mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und mindestens einen Rest A enthalten.

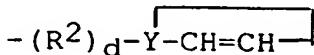
[0007] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Alkenylgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß Organosiliciumverbindungen (1) mit Einheiten der allgemeinen Formel



2

5

10 wobei R, R¹, a, b und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
B einen Rest der allgemeinen Formel



15

15 bedeutet, wobei R², Y und d die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
mit der Maßgabe, daß die Organosiliciumverbindungen je Molekül mindestens zwei Einheiten der Formel (II) und
mindestens einen Rest B enthalten,
20 mit α -Olefinen (2) der allgemeinen Formel $\text{R}^3\text{CH} = \text{CH}_2$ in Gegenwart von Metathese-Katalysatoren (3), ausgewählt aus der Gruppe der Übergangsmetallverbindungen oder -komplexe aus der IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems,
umgesetzt werden.

25 [0008] Die erfundungsgemäßen Alkenylgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 1 bis 10.000 bei 25°C, bevorzugt 1 bis 500 bei 25°C und besonders bevorzugt 1 bis 50 bei 25°C.

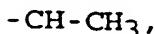
[0009] Die erfundungsgemäßen Alkenylgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen enthalten vorzugsweise mindestens 2 Reste A, bevorzugt 2 bis 5 Reste A und besonders bevorzugt 2 bis 3 Reste A.

30 [0010] Die erfundungsgemäßen Alkenylgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen sind vorzugsweise oligomere und polymere Organopolysiloxane.

[0011] Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste, Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste, und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest. Bevorzugt ist der Methylrest.

[0012] Beispiele für Reste R¹ sind Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en), wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl- und tert.-Butylrest. Bevorzugt sind der Methyl- und Ethylrest. Beispiele für 40 Alkylreste R¹, die durch ein Sauerstoffatom substituiert sind, sind der Methoxyethyl- und der Ethoxyethylrest.

[0013] Beispiele für Reste R² sind solche der Formel $-\text{CH}_2-$.

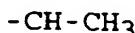


45

|

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ und $-(\text{CH}_2)_6-$,
wobei Reste der Formel

50



|

55

und $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ bevorzugt sind.

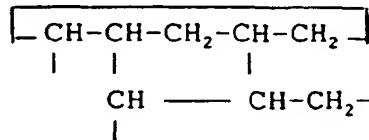
[0014] Bevorzugt ist R₃ ein Wasserstoffatom.

[0015] Beispiele für Reste Y sind der

1,2,4-Butantriyl-
 1,3,6-Hexantriyl-
 1,2,4-Cyclopentantriyl- und
 der 2-Methylenyl-3,5-bicyclo[2.2.1]heptandiylrest der Formel

5

10



15

[0016] Beispiele für Reste A sind der

4(1,7-Octadienyl)-,
 5(1,9-Decadienyl)-,
 2(2,4-Divinylcyclopentyl)ethyl,
 2,4-Divinylcyclopentyl und der
 2(4)-Vinyl-4(2)-1-octenylrest.

20

[0017] Beispiele für Reste B sind der

25

3-Cyclohexenyl-
 4-Cyclooctenyl-
 5-Norbornenyl-
 2-(5-Norbornenyl)ethyl- und der
 2(3)-Dicyclopentadienylrest.

30

[0018] Beispiele für α -Olefine (2) sind Ethylen, 1-Octen, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Dodecen, wobei Ethylen bevorzugt ist.

[0019] Verfahren zur Herstellung der Organosiliciumverbindungen (1) sind dem Fachmann bekannt. 2-(Norbornenyl)ethyliksiloxane sind beispielsweise durch Hydrosilylierung von 5-Vinylnorbornen mit Si-gebundenen Wasserstoff aufweisenden Organo(poly)siloxanen erhältlich, und 5-Norbornenylsiloxane sind durch analoge Reaktionen aus Norbornadien, wie in DE-A 41 28 932 (Wacker-Chemie GmbH, offengelegt am 04.03.1993) beschrieben, erhältlich.

[0020] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das eingesetzte Verhältnis von α -Olefine (2) zu Resten B in Organosiliciumverbindung (1) bevorzugt 1 : 1 bis 20 : 1.

[0021] Als Metathese-Katalysatoren (3) können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher bei Metathese-Reaktionen eingesetzt werden konnten.

Bespiele für Übergangsmetallkatalysatoren sind Verbindungen des Titans, Wolframs, Molybdäns und Rutheniums, wobei solche des Rutheniums besonders bevorzugt sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter homogener oder heterogener Katalyse durchgeführt werden. Bevorzugt wird es unter homogener Katalyse durchgeführt.

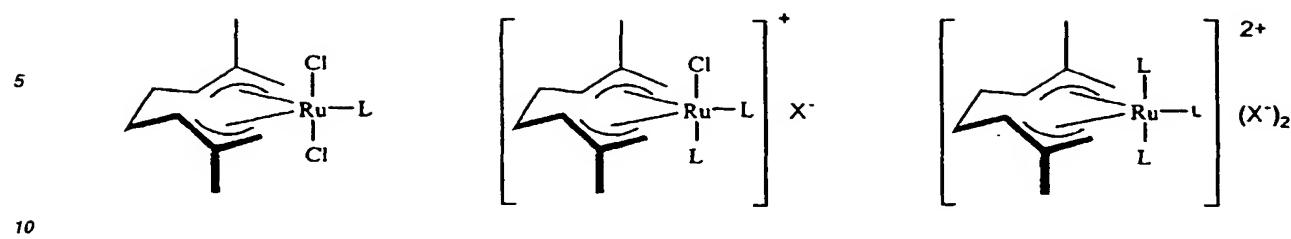
[0022] Bei den homogenen Systemen wird zwischen Einkomponenten- und Mehrkomponenten-Katalysatoren unterschieden. Die Mehrkomponenten-Katalysatoren bestehen vorzugsweise aus Übergangsmetallverbindungen -oder komplexen der IV. bis VII. Nebengruppe des Periodensystems und einem Cokatalysator sowie gegebenenfalls einem sauerstoffhaltigen Promotor. Die Komplexe können halogen- und/oder carbonyl- und/oder nitrosylhaltig sein. Beispiele hierfür sind:

50

WCl₆/SnMe₂Et₂O,
 W(CO)₅(PPh₃)/O₂/EtAlCl₂ und
 MoCl(NO)(CO)₂ (PPh₃)/EtAlCl₂ (Me = Methyl, Ph = Phenyl).

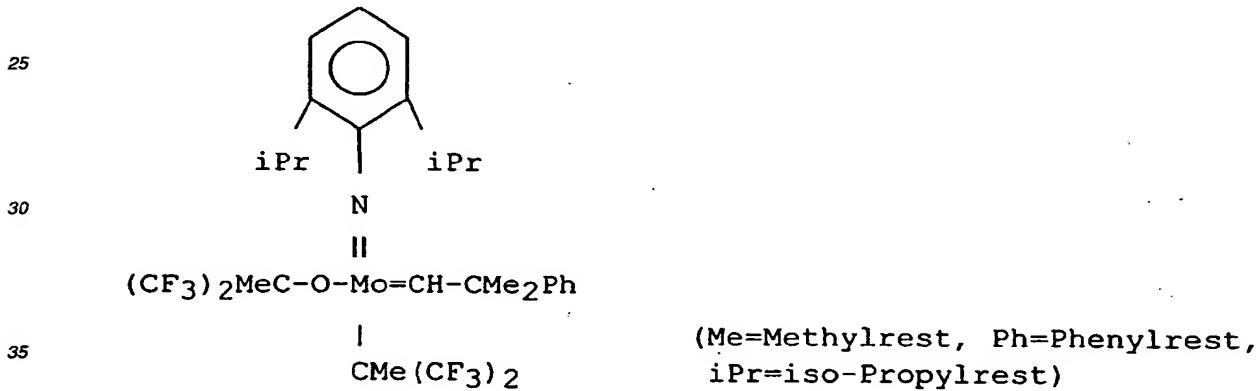
55

[0022] Weitere Beispiele für Mehrkomponenten-Katalysatoren sind Übergangsmetallkomplexe mit Diazoalkan-Cokatalysatoren:

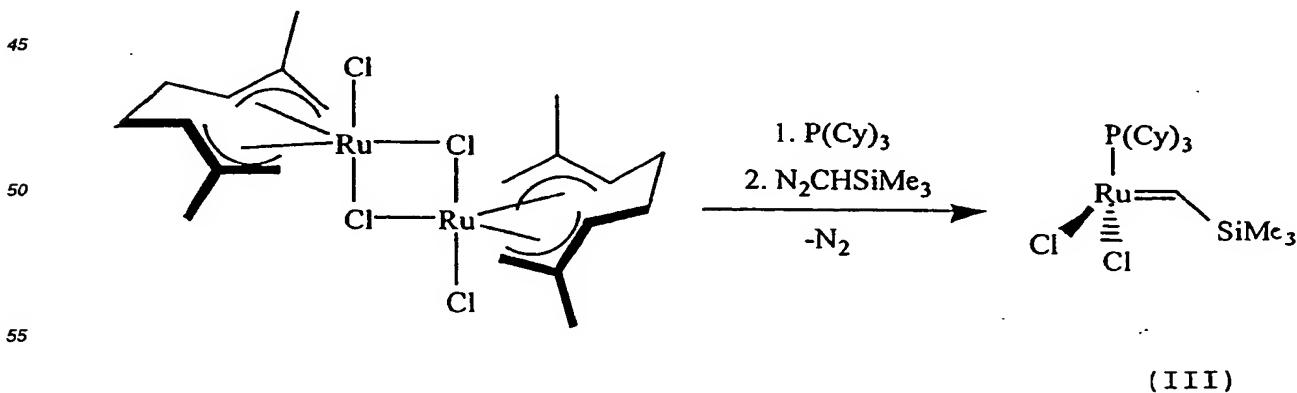


15 $L = NCMe_2NCPPh, PPh_3, P(OiPr)_3, P(Cy)_3, 3\text{-Me-Pyridin}$ (Me = Methyl, Ph = Phenyl, iPr = iso-Propyl, Cy = Cyclohexyl).
 $X = BF_4, F_3CSO_3$,
Cokatalysator: $N_2CHSiMe_3$ oder $N_2CHCOOEt$.

20 [0023] Als Einkomponenten-Katalysatoren werden vorzugsweise Übergangsmetallcarbenkomplexe der IV. bis VIII. Nebengruppe eingesetzt. Ein Beispiel hierfür ist der sogenannte Schrock-Katalysator:



40 [0024] Ein bevorzugtes Beispiel für einen Mehrkomponenten-Katalysator ist ein Rutheniumcarbenkomplex, herstellbar aus dem dimeren bisallylischen Rutheniumkomplex, Tricyclohexylphosphan und Trimethylsilyldiazomethan:



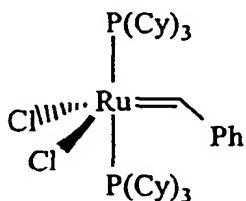
[0025] Ein bevorzugtes Beispiel für einen Einkomponenten-Katalysator ist ein Rutheniumcarbenkomplex vom sogenannten Grubbs-Typ (Polym. Prepr. 35 (1), 688 (1994) der Formel:

5

10

15

20



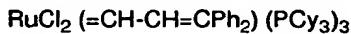
(Grubbs 1995)

(IV)

$$\text{RuCl}_2 (=CH\text{Ph}) (\text{PCy}_3)_2 \quad (\text{Cy}=\text{Cyclohexylrest})$$

[0026] Dieser Einkomponenten-Katalysator besitzt eine hohe Cross-Metatheseaktivität und eine lange Standzeit. Er ist sowohl in polarem als auch in unpolarem Lösungsmittel, wie Methanol oder N-Hexan, löslich. Aufgrund des höheren Lösungsvermögen für Ethylen sind unpolare Lösungsmittel, wie Toluol und n-Hexan, bevorzugt.

[0027] Ein weiterer bevorzugter Katalysator ist ein Rutheniumkomplex der Formel



(Ph = Phenylrest, Cy = Cyclohexylrest).

[0028] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das Molverhältnis von Übergangsmetall in dem Metathese-Katalysator (3) zu Resten B in der Organosiliciumverbindung (1) vorzugsweise 1 : 100 bis 1 : 100.000, bevorzugt 1 : 500 bis 1 : 5.000.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1 020 hPa (abs.) durchgeführt. Es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur von -20°C bis 100°C, bevorzugt 0°C bis 80°C, besonders bevorzugt 10°C bis 50°C, durchgeführt.

[0030] Ein bevorzugtes Beispiel für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Umsetzung von Organosiliciumverbindung (1) mit 1-Octen in Gegenwart des Mehrkomponenten-Ruthenium-Katalysators der Formel (III). Das Molverhältnis des Rutheniums im Ruthenium-Katalysator der Formel (III) zu Resten B in der Organosiliciumverbindung (1) beträgt vorzugsweise 1 : 100 bis 1 : 10.000, bevorzugt 1 : 500. Das Molverhältnis von 1-Octen zu Resten B in der Organosiliciumverbindung (1) beträgt vorzugsweise 1,5 : 1 bis 10 : 1, bevorzugt 3 : 1. Die Cross-Metathese-Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von -10°C bis 80°C, bevorzugt 25°C bis 30°C durchgeführt.

[0031] Die Cross-Metathese-Reaktion mit Ethylen wird bevorzugt mit dem stabilen Einkomponenten-Ruthenium-Katalysator der Formel (IV) durchgeführt. Ein bevorzugtes Beispiel für das erfindungsgemäße Verfahren ist daher die Umsetzung von Organosiliciumverbindung (1) mit Ethylen in Gegenwart des Einkomponenten-Ruthenium-Katalysator der Formel (IV). Das Molverhältnis des Rutheniums im Ruthenium-Katalysator der Formel (IV) zu Resten B in der Organosiliciumverbindung (1) beträgt vorzugsweise 1 : 100 bis 1 : 10.000, bevorzugt 1 : 2.000 bis 1 : 8.000. Das Molverhältnis von Ethylen zu Resten B in der Organosiliciumverbindung (1) beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 50 : 1, bevorzugt 1 : 1,5 bis 1 : 15. Die Cross-Metathese-Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt bei 40°C durchgeführt.

[0032] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können inerte organische Lösungsmittel mitverwendet werden. Beispiele für inerte organische Lösungsmittel sind Toluol, n-Hexan, Methanol, Butanol, Tetrahydrofuran oder Destillations-schnitte von Kohlenwasserstoffen bis ca. 200°C.

[0033] Vor dem Aufarbeiten des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Gemisches kann der Metathese-Katalysator (3) unwirksam gemacht werden.

[0034] Von den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkenylgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen wird vorzugsweise überschüssiges α -Olefin (2) sowie gegebenenfalls mitverwendetes inertes organisches Lösungsmittel destillativ entfernt.

[0035] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Alkenylgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen können gegebenenfalls anschließend mit Organopolysiloxanen (4) equilibriert werden.

[0036] Als Organopolysiloxane (4) werden vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel

5



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und

r 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1 000, bevorzugt 100 bis 400, ist, und

10 linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



wobei R und r die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

15

[0037] Das Mengenverhältnis der bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxane (4) und Alkenylgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen wird lediglich durch den gewünschten Anteil der Alkenylgruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung erzeugten Organopolysiloxanen und durch die gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

20

[0038] Bei dem gegebenenfalls durchgeführten Equilibrieren werden vorzugsweise basische oder saure Katalysatoren, welche die Equilibrierung fördern, eingesetzt. Beispiele für basische Katalysatoren sind Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Trimethylbenzylammoniumhydroxid und Tetramethylammoniumhydroxid. Bevorzugt sind Alkalihydroxide. Alkalihydroxide werden vorzugsweise in Mengen von 50 bis 10.000 Gew.-ppm (= Teile je Million), insbesondere 500 bis 2.000 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten, Alkenylgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen und eingesetzten Organopolysiloxane (4), verwendet.

25

[0039] Beispiele für saure Katalysatoren sind Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansulfonsäure, Phosphornitridchloride und unter den Reaktionsbedingungen feste, saure Katalysatoren, wie säureaktivierte Bleicherde, saure Zeolithe, sulfonierte Kohle und sulfoniertes Styrol-Divinylbenzol-Mischpolymerisat. Bevorzugt sind Phosphornitridchloride. Phosphornitridchloride werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 1.000 Gew.-ppm (= Teile je Million), insbesondere 50 bis 200 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten, Alkenylgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen und eingesetzten Organopolysiloxane (4), verwendet.

30

[0040] Die gegebenenfalls durchgeführte Equilibrierung wird vorzugsweise bei 100°C bis 150°C und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.) durchgeführt. Falls erwünscht, können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden. Das Equilibrieren wird vorzugsweise in 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweils eingesetzten, aliphatisch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste aufweisenden Organopolysiloxane und eingesetzten Organopolysiloxane (5), mit Wasser nichtmischbarem Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt. Vor dem Aufarbeiten des bei dem Equilibrieren erhaltenen Gemisches kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

35

[0041] Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

40

[0042] Die erfindungsgemäßen Alkenylgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen können in Hydrosilylierungsreaktionen verwendet werden.

45

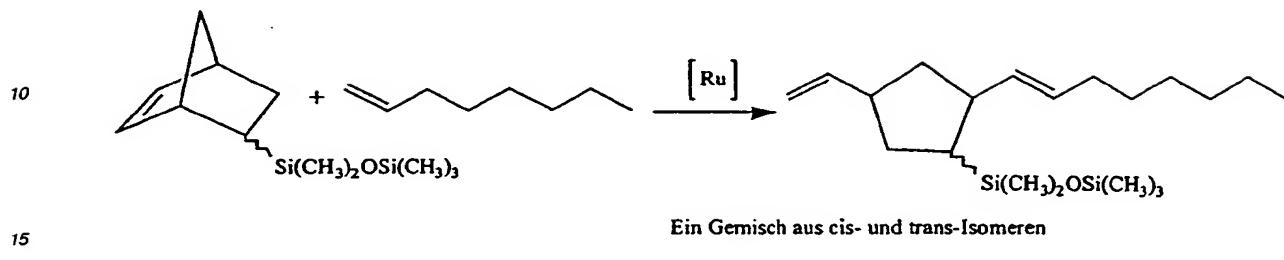
50

55

Beispiel 1: Umsetzung von 5-Norbornenyl-pentamethyldisiloxan mit 1-Octen

Reaktionsgleichung:

5 [0043]



20 Reagenzienverhältnis:

[0044]

[Ru]/[Cycloolefin]=1/600; [1-Octen]/[Cycloolefin]=2,4

25

[0045] In einem 100 ml Schlenkkolben werden unter Argon 1,12 g (0,01 mol) 1-Octen in 12 ml Toluol vorgelegt. Um den Ruthenium-Katalysator der Formel (III) in situ darzustellen werden $4,3 \cdot 10^{-3}$ g ($0,7 \cdot 10^{-5}$ mol) des entsprechenden dimeren bisallylischen Ruthenium(IV)komplexes in 2 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird mit $7,9 \cdot 10^{-3}$ g ($2,8 \cdot 10^{-5}$ mol) Tricyclohexylphosphan (Farbumschlag von violett nach gelb) versetzt und zur 1-Octen-Lösung gegeben. Unmittelbar danach werden 0,014 ml ($2,8 \cdot 10^{-5}$ mol) Trimethylsilyldiazomethan zugesetzt und anschließend eine Lösung von 1 g ($4,2 \cdot 10^{-3}$ mol) 5-Norbornenyl-pentamethyldisiloxan gelöst in 5 ml Toluol rasch zugetropft. Das Verhältnis Ruthenium-katalysator zu Cycloolefinrest beträgt 1 : 600, das Verhältnis 1-Octen zu Cycloolefinrest beträgt 2,4 : 1. Nach ca. 40 Minuten wird die Reaktionslösung mit 0,01 ml n-Butylvinylether versetzt, um den Katalysator zu deaktivieren. Die Reaktionsmischung wird am Rotationsverdampfer (30°C und 40 mbar) eingeengt. Die tiefgrüne Lösung wird mit 2 g desaktiviertem Al_2O_3 versetzt. Der Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit n-Hexan gewaschen. Das Filtrat wird anschließend am Rotationsverdampfer eingeengt, und schließlich werden Lösungsmittelreste unter Feinvakuum entfernt. Das Produkt wird als farblose, niedrigviskose Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute beträgt 0,97 g ($2,8 \cdot 10^{-3}$ mol, 66% d. Th.)

40 Analysendaten:

[0046]

$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{OSi}_2$ (352,35)

45 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,7(\text{m},\text{H}), 5,5(\text{bs},2\text{H}), 4,97\text{--}5,03(\text{m},2\text{H}), 2,19\text{--}2,2(\text{m},2\text{H}), 1,96(\text{m},2\text{H}), 1,51\text{--}1,52(\text{m},5\text{H}), 1,34(\text{m},2\text{H}), 1,29(4\text{H}), 0,96(3\text{H}), (9\text{H}), -0,1(15\text{H})$.
 IR (Film) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3078(w), 2955(s,C-H), 1639(w,=CH), 1253(s), 1063(s,SiO), 993(w), 908(m,RCH=CH₂), 840(s), 802-778(m).
 MS: $m/z(\%) = 352(\text{M}^+, 3), 337(\text{M}^+ - \text{CH}_3, 4), 147(\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{25})$.

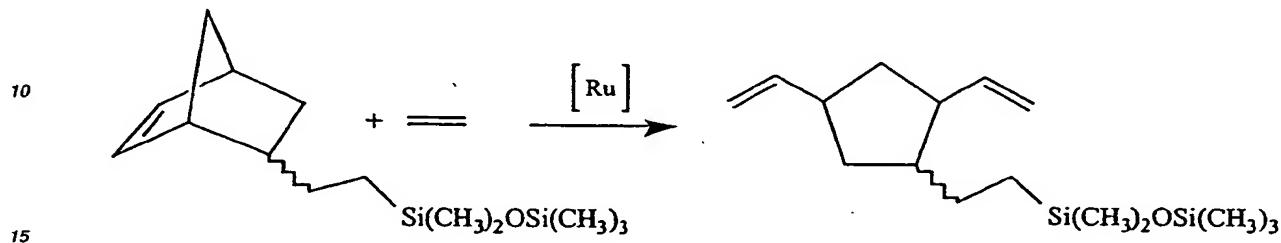
50

55

Beispiel 2: Umsetzung von 2-(5-Norbornenyl)ethylpentamethyldisiloxan mit Ethylen

Reaktionsgleichung:

5 [0047]



20

Reagenzienverhältnis:

25 [0048]

$$[\text{Ru}]/[\text{Cycloolefin}] = 1/2500; (\text{Ethylen})/[\text{Cycloolefin}] = 15$$

30 [0049] In einem Büchi-Autoklav mit 250 ml Glasgefäß und einem elektrischen Rührer werden unter Argon $2,5 \cdot 10^{-3}$ g ($3,0 \cdot 10^{-6}$ mol) des Rutheniumkatalysators der Formel $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (IV) in 100 ml Toluol gelöst (schwach-violette Lösung). Ethylen wird unter starkem Rühren mit 4 bar Überdruck bei Raumtemperatur in den Autoklaven eingeleitet. Nach der Sättigung der Lösung wird die Ethylengaszuführung abgesperrt. 2 g (2 ml, $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol) 2-(5-Norbornenyl)ethylpentamethyldisiloxan wird in 5 ml Toluol gelöst und unter Argon in den Vorratsbehälter eingeführt. Das Verhältnis Rutheniumkatalysator zu Cycloolefinrest beträgt 1 : 2.500, das Verhältnis Ethylen zu Cycloolefinrest beträgt 15 : 1. Die Cross-Metathese-Reaktion wird durch Einspritzen des 2-(5-Norbornenyl)ethylpentamethyldisiloxans gestartet. Nach einer Reaktionszeit von ca. 20 Minuten wird der Überdruck abgelassen und die Reaktionsmischung unter Rühren entgast. Die Aufarbeitung des Produktes folgt wie unter Beispiel 1 beschrieben. Es werden 1,86 g ($6,3 \cdot 10^{-3}$ mol, 84 % d. Th.) 2-(2,4-Divinylcyclopentyl)ethylpentamethyldisiloxan erhalten.

35

Analysendaten:

40

[0050]



45 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,6\text{-}5,8(\text{m},2\text{H}), 4,8\text{-}4,95(\text{m},4\text{H}), 2,6(\text{ddt},1\text{H}), 2,45(\text{dt},1\text{H}), 1,7\text{-}1,9(\text{m},2\text{H}), 1,2\text{-}1,5(\text{m},3\text{H}), 0,95\text{-}1,05(\text{m},2\text{H}), 0,4(\text{m},2\text{H}), -0,1(15\text{H})$.
MS: $m/z(\%) = 281(\text{M}^+ \text{-CH}_3, 6), 253(10,6), 147(100), 133(83), 73(45,5)$.

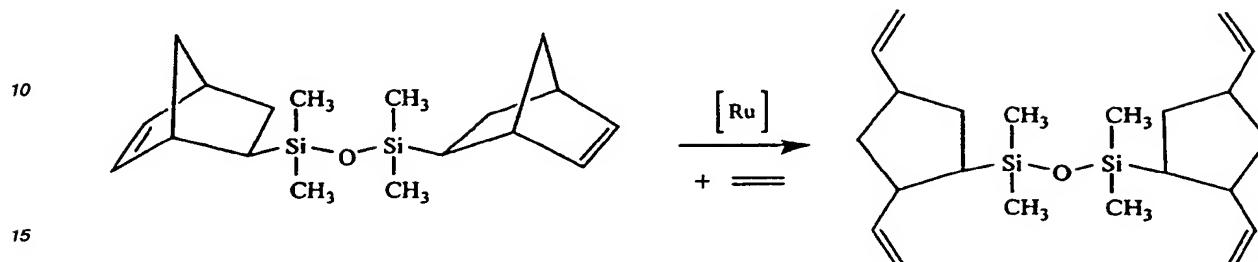
50

55

Beispiel 3: Umsetzung von 1,3-Bis(5-norbornenyl)tetramethydisiloxan mit Ethylen

Reaktionsgleichung:

5 [0051]



20

Reagenzienverhältnis:

[0052]

25 [Ru]/[Cycloolefin]=1/8000; [Ethylen]/[Cycloolefin]=6

[0053] Die Umsetzung wird analog Beispiel 2 durchgeführt. Es werden 200 ml Toluol, 4 bar (0,112 mol) Ethylen, 2 10^{-3} g ($2,4 \cdot 10^{-6}$ mol) Rutheniumkatalysator der Formel (IV) und 3 g ($9,4 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,3-Bis(5-norbornenyl)tetramethyl-disiloxan eingesetzt. Das Verhältnis Rutheniumkatalysator zu Cycloolefinrest beträgt 1 : 8.000, das Verhältnis Ethylen zu Cycloolefinrest beträgt 6 : 1. Es werden 2,7 g ($7,2 \cdot 10^{-3}$ mol, 77% d.Th.) 1,3-Bis(2,4-divinylcyclopentyl)tetramethyl-disiloxan erhalten.

Das 1 H-NMR-Spektrum ist frei von Signalen der Brückenkopfprotonen des Eduktes 1,3-Bis(5-norbornenyl)tetramethyl-disiloxan bei 3,0 ppm.

Die Nebenreaktion der Oligomerisierung beträgt ca. 4%: C-CH=CH₂ / C-CH=CH-C = 23 : 1 gegenüber 12 : 1 bei rein statistischem Reaktionsverlauf. Die Reaktion ist ca. doppelt so selektiv wie erwartet.

Analysendaten:

[0054]

40

$C_{22}H_{38}OSi_2$ (374,37)

1 H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5,7-5,8(m,4H), 4,8-4,95(m,8H), 2,85(m,4H), 2,5(m,4H), -0,1(12H).

IR (Film) ν (cm⁻¹): 3076(w), 2950(s,C-H), 2861(m,C-H), 1639(w=CH), 1166(m), 1253(s,-SiCH₃), 1062(s,-SiO), 993(m), 908(s,RCH=CH₂), 781(s).

45

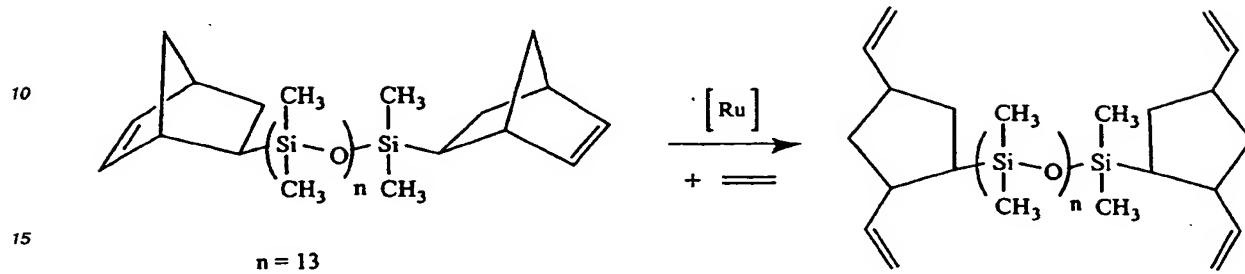
50

55

Beispiel 4: Umsetzung von α,ω -Bis(5-norbornenyl)polydimethylsiloxan mit Ethylen

Reaktionsgleichung:

5 [0055]



Reagenzienverhältnis:

25 [0056]

[Ru]/(Cycloolefin)=1/4000; [Ethylen]/[Cycloolefin]=8

30 [0057] Die Umsetzung wird analog Beispiel 2 durchgeführt. Es werden 400 ml Toluol, 2 bar (0,096 mol) Ethylen, $2,5 \cdot 10^{-3}$ g ($3 \cdot 10^{-6}$ mol) Rutheniumkatalysator der Formel (IV) und 7 g ($5,8 \cdot 10^{-3}$ mol) Bis(5-norbornenyl)polydimethylsiloxan der durchschnittlichen Kettenlänge 14,5 eingesetzt. Das Verhältnis Rutheniumkatalysator zu Cycloolefinrest beträgt 1 : 4.000, das Verhältnis Ethylen zu Cycloolefinrest beträgt 8 : 1. Es werden 6,6 g (90% d.Th.) α,ω -Bis(2,4-divinylcyclopentyl)polydimethylsiloxan erhalten.
 Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist frei von Signalen der Brückenkopfprotonen des Eduktes α,ω -Bis(5-norbornenyl)polydimethylsiloxan bei 2,9 ppm.
 35 Das Ausmaß der Oligomerisierung ist < 0,9 %: C-CH=CH₂ / C-CH=CH-C = 116 : 1 gegenüber 16 : 1 bei rein statistischem Reaktionsverlauf. Die Reaktion ist ca. siebenmal so selektiv wie erwartet.

Analysendaten:

40 [0058]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,7\text{-}5,8(\text{m},4\text{H}), 4,8\text{-}4,95(\text{m},8\text{H}), 2,85(\text{m},4\text{H}), 2,5(\text{m},4\text{H}), -0,1(84\text{H})$.
 IR (Film) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3076(w), 2950(s,C-H), 2861(m,C-H), 1639(w,=CH), 1166(m), 1253(s,-SiCH₃), 1062(s,-SiO), 993(m), 908(s,RCH=CH₂), 781(s).

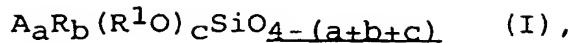
45

Beispiel 5:

50 [0059] 6,5g des α,ω -Bis(2,4-divinylcyclohexyl)-polydimethylsiloxans mit insgesamt 20 mequ. Vinylgruppen, dessen Herstellung in Beispiel 4 beschrieben ist, werden mit 60g Dimethylcyclosiloxan vermischt und auf 140°C erwärmt. Das homogene Siloxangemisch wird mit 200 ppm Phosphornitridchlorid katalysiert und bei gleicher Temperatur zwei Stunden lang equilibriert. Es wird mit 1 g MgO neutralisiert und filtriert, und flüchtige Bestandteile werden bei 3 h Pa/140°C abdestilliert. Es werden 55 g eines klaren Siliconöls mit jeweils zwei Vinylgruppen pro Kettenende erhalten.
 [0060] Das Öl hat eine Viskosität von 480 mm²/s bei 25°C und eine Jodzahl von 9,0.

55 Patentansprüche

1. Alkenylgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen mit Einheiten der allgemeinen Formel

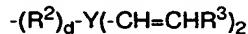


2

5

wobei R gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatom(en) je Rest, der 1 bis 4 Sauerstoffatom(e) enthalten kann, bedeutet,
 10 R¹ gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff -Mehrfachbindungen freien Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,
 a 0 oder 1 ist,
 15 b 0, 1, 2 oder 3 ist,
 c 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 ist, wobei
 die Summe a+b+c≤3 ist,
 A einen Rest der allgemeinen Formel

20



25

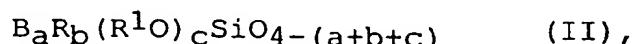
bedeutet, wobei R² einen zweiwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) bedeutet,
 R³ gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom ist oder die Bedeutung von R hat,
 Y einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, der 1 bis 4 Sauerstoffatom(e) enthalten kann, bedeutet und
 d 0 oder 1 ist,
 mit der Maßgabe, daß die Organosiliciumverbindungen je Molekül mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und mindestens einen Rest A enthalten.

30

2. Verfahren zur Herstellung von Alkenylgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

35

Organosiliciumverbindungen (1) mit Einheiten der allgemeinen Formel

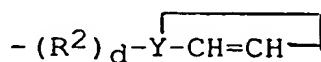


2

40

wobei R, R¹, a, b und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
 B einen Rest der allgemeinen Formel

45



50

bedeutet, wobei R², Y und d die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
 mit der Maßgabe, daß die Organosiliciumverbindungen je Molekül mindestens zwei Einheiten der Formel (II) und mindestens einen Rest B enthalten,
 mit α-Olefinen (2) der allgemeinen Formel R³-CH=CH₂ in Gegenwart von Metathese-Katalysatoren (3), ausgewählt aus der Gruppe der Übergangsmetallverbindungen oder - komplexen aus der IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems,
 55 umgesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung unter homogener Katalyse erfolgt.

EP 0 940 405 A1

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Metathese-Katalysatoren (3) Rutheniumkomplexe eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Metathese-Katalysator (3) ein Rutheniumkomplex der Formel $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (Ph=Phenylrest, Cy=Cyclohexylrest) eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als α -Olefin (2) Ethylen eingesetzt wird.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Metathese-Katalysator (3) ein Rutheniumkomplex der Formel $\text{RUCl}_2(=\text{CH-CH=CPH}_2)(\text{PCy}_3)_3$ (Ph = Phenylrest, Cy = Cyclohexylrest) eingesetzt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 98124460.1
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Seite	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int Cl6)
X, D	<u>US 5264606 A</u> (MOLOY, K.G. et al.) 23. November 1993 (23.11.93), Seiten 1-2, Tabelle III, Ansprüche. --	1, 2, 6 3-5, 7	C 07 F 7/18 C 07 C 6/06
A, D	<u>FINKELSHTEIN, E.Sh. et al.</u> Olefin Metathesis in organo- silicon chemistry. YAVUZ IMAMOGLU (ed.), Meta- thesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes, 1998, Band 506, Seiten 201-224, speziell die Seiten 218-219. --	1-7	
A, D	<u>DE 4128932 A1</u> (WACKER CHEMIE GMBH) 04. März 1993 (04.03.93), ganzes Dokument. --	1-7	
A	<u>FINKELSHTEIN, E.Sh. et al.</u> Ring-opening metathesis poly- merization of norbornenes with organosilicon substi- tuents. Gas permeability of polymers obtained. Die Makro- molekulare Chemie, 1991, Band 192, Seiten 1-9, speziell der ganze Artikel. ----	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int Cl6) C 07 F 7/00 C 07 C 6/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	14-04-1999	WENIGER	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument	
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 98124460.1**

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der EP1005-INPADOC-Datei am 27. 4.1999.
Diese Angaben dienen zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US A 5264606	23-11-1993	AU A1 74263/91	16-04-1992
		AU B2 545073	06-01-1994
		CA PA 2053609	10-04-1992
		EP A1 480528	15-04-1992
DE A1 4126932	04-03-1993	keine	

Bezüglich näherer Einzelheiten zu diesem Anhang siehe Anh. Blatt des Europäischen Patentamtes, Nr. 12/82.